



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 199 10 895 A 1**

②① Aktenzeichen: 199 10 895.1  
②② Anmeldetag: 11. 3. 1999  
④③ Offenlegungstag: 21. 9. 2000

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 7/18**  
C 07 F 7/12  
C 09 K 3/10  
A 61 K 6/08  
G 02 B 1/04  
C 08 L 83/04  
C 09 J 183/04  
C 08 J 3/24

**DE 199 10 895 A 1**

⑦① Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦② Erfinder:  
Wolter, Herbert, Dr., 97950 Großrinderfeld, DE;  
Schmitzer, Siegfried, Dr., 97070 Würzburg, DE

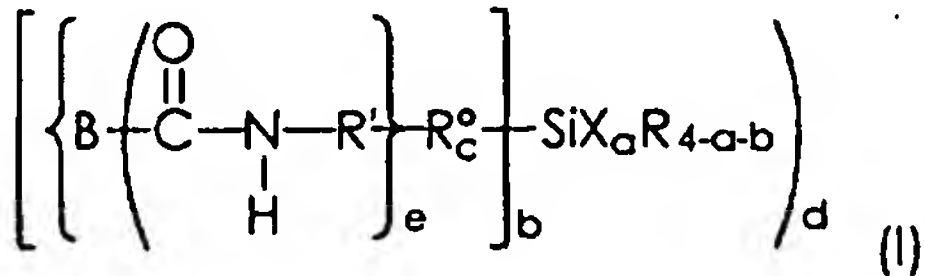
⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 196 27 198 C2  
DE 44 16 857 C1  
DE 41 25 201 C1  
DE 40 11 044 C2  
DE 44 05 261 A1  
DE 43 10 733 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane

⑤⑦ Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der Formel I, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäure(hetero)polykondensaten und (Hetero)Polymerisaten.



Die Reste und Indices haben folgende Bedeutung:  
B = organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung;  
R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;  
R<sup>°</sup> = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen;  
R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen;  
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub> mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;  
a = 1, 2 oder 3;  
b = 1, 2 oder 3, mit a + b = 2, 3 oder 4;  
c = 0 oder 1;  
d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;  
e = 1, 2, 3 oder 4, mit e = 1 für c = 0.

**DE 199 10 895 A 1**

## DE 199 10 895 A 1

## Beschreibung

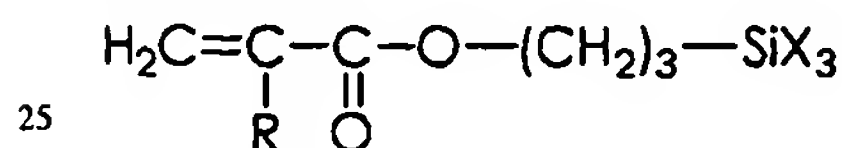
Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäurepolykondensaten bzw. Kieselsäureheteropolykondensaten und zur Herstellung von Polymerisaten bzw. Heteropolymerisaten.

Hydrolysierbare, organisch modifizierte Silane finden eine breite Anwendung bei der Herstellung kratzfester Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, für die Herstellung von Füllstoffen, von Klebe- und Dichtungsmassen oder von Formkörpern. Dabei werden diese Silane entweder alleine, in Mischungen oder in Gegenwart weiterer hydrolysierbarer und/oder kondensierbarer Komponenten hydrolytisch kondensiert, wobei die endgültige Härtung thermisch, photochemisch, oder redoxinduziert erfolgt.

So sind z. B. aus der DE 34 07 087 C2 kratzfeste Beschichtungen bekannt, die durch hydrolytische Kondensation einer Mischung entstehen, die u. a. aus einer hydrolysierbaren Titan- oder Zirkon-Verbindung und aus einem hydrolysierbaren, organofunktionellen Silan  $R'_m(R''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$  besteht, wobei  $R'$  z. B. Alkyl oder Alkenyl ist,  $R''$  z. B. Alkylen oder Alkenylen und  $X$  einen hydrolysierbaren Rest darstellt.

Aus der DE 35 36 716 A1 sind z. B. Klebe- und Dichtungsmassen bekannt, die erhalten worden sind durch hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel  $R_mSiX_{4-m}$  und gegebenenfalls einer oder mehrerer der Komponenten  $SiX_4$  und/oder  $R_n(R''Y)_pSiX_{4-n-p}$ , wobei  $R$  und  $R''$  z. B. Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl,  $X$  z. B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy bedeutet, und  $Y$  z. B. ein Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto- oder Cyano-Gruppe darstellt.

Ferner sind handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen bekannt, wie z. B. (Meth)Acryloxy-Silane des folgenden Typs,



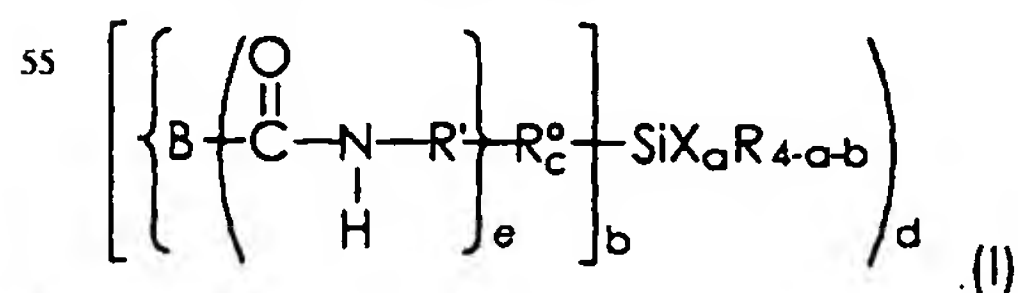
wobei  $R$  Wasserstoff oder Methyl bedeutet und  $X$  z. B. Halogen oder Alkoxy ist. Diese Silane sind hydrolysier- und polymerisierbar und können für die Herstellung der oben genannten Systeme eingesetzt werden. Sie bieten den großen Vorteil, daß die resultierende Beschichtung, die resultierende Füll-, Klebe- oder Dichtungsmasse oder der resultierende Formkörper durch Polymerisation an den reaktiven Doppelbindungen thermisch, photochemisch oder redoxinduziert gehärtet werden kann.

Handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen, wie z. B. die oben genannten (Meth)Acryloxy-Silane, stellen im allgemeinen monofunktionelle Verbindungen mit einer  $C=C$ -Doppelbindung dar und sind in der Regel niedermolekulare und somit vor der  $Si-X$ -Hydrolyse und Kondensation relativ flüchtige Verbindungen, die aufgrund der vorhandenen Acryl-Gruppe toxikologisch bedenklich sind. Bei der Weiterverarbeitung durch Polymerisation oder modifizierte Funktionalisierung haben diese Silane ausserdem den Nachteil, dass aufgrund der Anwesenheit nur einer reaktiven  $C=C$ -Doppelbindung lediglich Kettenpolymere erhältlich sind und bei vorheriger Funktionalisierung diese für die organische Polymerisation notwendige  $C=C$ -Doppelbindung meist verloren geht. Ferner befindet sich zwischen der Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium in der Regel nur eine kurze Kette, so dass die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität etc.) über die organischen Gruppen nur in engen Grenzen variierbar sind.

Aus der DE 40 11 044 C2 und der DE 44 16 857 C1 sind zwar hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die über mehr als eine reaktive  $C=C$ -Doppelbindung verfügen, und bei denen der Abstand zwischen der reaktiven Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium länger ist, aber es besteht immer noch Bedarf an einer Verbesserung, auch im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Moleküls.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue, organisch modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polymerisierbar sind, die alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polymerisierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe- oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden können. Diese Silane sollen universell einsetzbar sein, und sie sollen in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d. h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden können. Ferner sollen diese Silane schnell und einfach, d. h. ohne aufwendigen Syntheseprozess herzustellen sein. Desweiteren soll der Abstand zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung beliebig einstellbar sein, und das Silan soll ausserdem über mehrere  $C=C$ -Doppelbindungen verfügen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

$B$  = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer  $C=C$ -Doppelbindung;

$R$  = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

$R^o$  = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

$R'$  = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15

## DE 199 10 895 A 1

Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können, X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR<sup>2</sup>, mit R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3;

b = 1, 2 oder 3, mit a+b = 2, 3 oder 4;

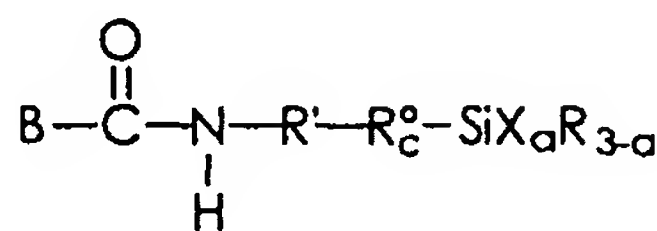
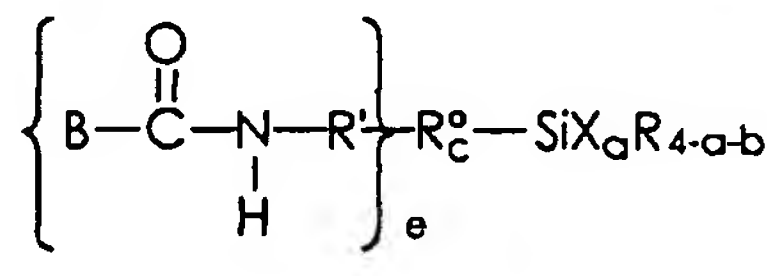
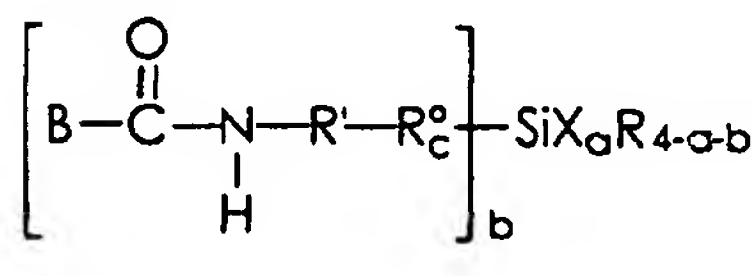
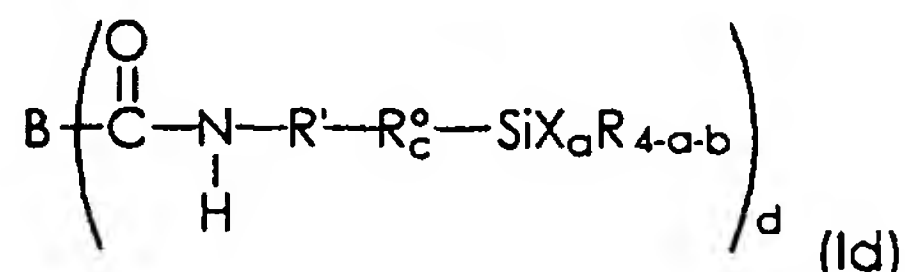
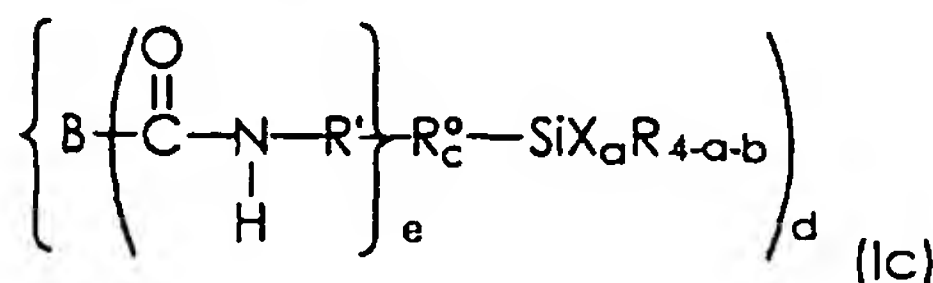
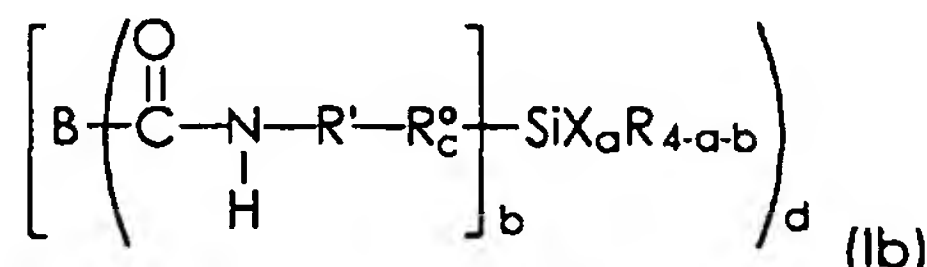
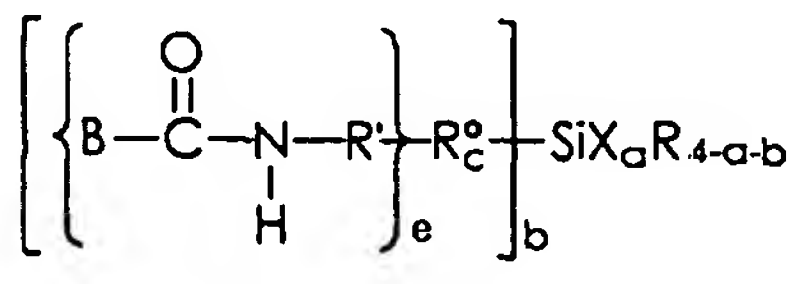
c = 0 oder 1;

d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10;

e = 1, 2, 3 oder 4, mit e = 1 für c = 0.

Die Silane der Formel I sind über die Reste B polymerisierbar und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während durch die Polymerisation der im Rest B enthaltenen Doppelbindung(en) ein organisches Netzwerk aufgebaut wird.

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Silane sind die Indices b und/oder d und/oder e = 1. Für d = 1 resultieren Verbindungen der Formel Ia, für e = 1 der Formel Ib, für b = 1 der Formel Ic, für b = e = 1 der Formel Id, für d = e = 1 der Formel Ie, für b = d = 1 der Formel If und für b = d = e = 1 der Formel Ig.



Die Alkyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 15, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl. Die Wasserstoff-Atome der Alkyl-Reste können auch durch andere Atome oder Gruppen substituiert sein.

Die Alkenyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 15, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z. B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly. l.

Die Alkylen-, Arylen, Alkylenarylen- und Arylenalkylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Beispiele für bevorzugte Alkylen-Reste sind -CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- und -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO<sub>3</sub>H oder PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt. Bevorzugt stellt der Rest X eine fluorierte Alkoxy-Gruppe dar.

Für a ≥ 2 bzw. 4-a-b = 2 können die Reste X und R jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

Der Rest B leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B(COOH)<sub>d</sub> mit mindestens einer C=C-Doppelbindung, z. B. mit Vinyl-, Allyl-, Acryl-, und/oder Methacryl-Gruppen, und mit 2 bis 50, vorzugsweise mit 2 bis 30 Kohlenstoff-Atomen. Vorzugsweise leitet sich B ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen. Derartige Verbindungen werden im folgenden als (Meth)Acrylate bezeichnet. Falls die Verbindung B(COOH)<sub>d</sub> substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein. Der Index d kann Werte von 1 bis 10 einnehmen, wobei Werte von 1 bis 4 be-

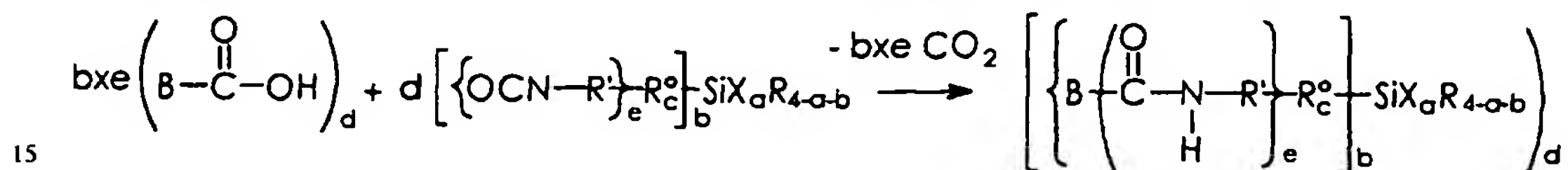
## DE 199 10 895 A 1

vorzugt sind.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen leitet sich der Rest B ab von Acrylsäureestern und/oder von Methacrylsäureestern des Trimethylolpropan, des Glycerins, des Pentaerythrit, des Dipentaerythrit, der C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiole, der Polyethylenglycole, der Polypropylenglycole oder des gegebenenfalls substituierten und/oder alkoxylierten Bisphenols A.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind weitere konkrete Beispiele für Reste B in der DE 44 16 857 C1, Seite 4 bis 18, offenbart. Auf diese Offenbarung wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Über seine freien Valenzen ist der Rest B jeweils mit einer Amid-Gruppierung -C(O)-N(H)- verknüpft.

Die erfindungsgemäßen Silane können z. B. dadurch hergestellt werden, dass man d Mole einer Verbindung [(OCN-R')<sub>e</sub>R<sup>o</sup>]<sub>b</sub>SiX<sub>a</sub>R<sub>4-a-b</sub> unter decarboxylierenden Bedingungen mit b · e Molen einer Verbindung B(COOH)<sub>d</sub> umsetzt, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind. Das allgemeine Reaktionsschema sieht wie folgt aus.



Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 60°C. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber ebenfalls möglich. Wenn die Edukte bei der Reaktionstemperatur flüssig sind, kann die Umsetzung auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Werden Lösungsmittel verwendet, so sind z. B. THF, Toluol oder Essigester geeignet. Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn die eingesetzten Lösungsmittel getrocknet sind. Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z. B. tertiäre Amine, wie etwa DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan). Wird die Verbindung [(OCN-R')<sub>e</sub>R<sup>o</sup>]<sub>b</sub>SiX<sub>a</sub>R<sub>4-a-b</sub> im Überschuss eingesetzt, so weist das resultierende, erfindungsgemäße Silan am Rest B freie Carboxyl-Gruppen auf.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind im Folgenden konkrete Beispiele für Reste -R'-R<sup>o</sup>-SiX<sub>a</sub>R<sub>3-a</sub> aufgeführt, wobei n jeweils die Werte 1 bis 10 einnimmt.

-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Die erfindungsgemäßen Silane sind stabile Verbindungen, und können entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Kieselsäurepolykondensaten oder zu Kieselsäureheteropolykondensaten verarbeitet werden, deren endgültige Härtung dann durch Polymerisation der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Die erfindungsgemäßen Silane können aber auch alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Polymerisaten verarbeitet werden, die durch anschließende hydrolytische Kondensation verfestigt werden können.

Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung (z. B. ausgehend von hydrolytisch kondensierbaren Organosilanen nach dem Sol-Gel-Prozess) sind in großer Zahl bekannt. Derartige Kondensate finden, wie eingangs schon erwähnt, für die verschiedensten Zwecke Verwendung, z. B. als Formmassen, als Lacke für Überzüge, etc. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Kondensate, zum einen um dadurch neue Anwendungsgebiete zu erschließen und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.

Die erfindungsgemäßen Silane sind im basischen oder sauren Milieu hydrolysier- und kondensierbar, ohne dass dadurch eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Silane durch hydrolytische Kondensation in ein anorganisch-organisches Netzwerk einzubauen. Die erfindungsgemäßen Silane enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z. B. Alkoxy-Gruppen, so dass damit ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden kann, während die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisiert werden können. Dadurch ist es möglich, organisch modifizierte, hydrolysier- und kondensierbare Silane z. B. in Beschichtungs-, Füll-, Klebe- und Dichtungsmassen, in Formkörpern und Einbettmassen nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäßen Silane zu ersetzen.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z. B. in den DE-A1 27 58 414, 27 58 415, 30 11 761, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben ist.

Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten, polymerisiert. Die Polymerisation kann z. B. thermisch, photochemisch oder redoxinduziert unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie z. B. in den DE-A1 31 43 820, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben sind. Eine Kombination dieser Methoden ist ebenfalls möglich.

Als weitere copolymerisierbare Komponenten können Verbindungen zugesetzt werden, die radikalisch und/oder io-

## DE 199 10 895 A 1

nisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbar sind. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z. B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie z. B. Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z. B. Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie z. B. Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane, wie sie aus der DE 41 25 201 C1 bekannt sind. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z. B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Die Herstellung dieser Systeme ist z. B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, beschrieben. Desweiteren können die erfindungsgemäßen Silane in Systemen eingesetzt werden, wie sie z. B. in der DE 44 05 261 beschrieben sind.

Ferner ist es möglich, andere bekannte, Silan-gebundene cyclische Systeme zuzusetzen, die mit einpolymerisiert werden können. Solche Systeme sind z. B. solche, die Epoxide enthalten. Solche Systeme sind bei der Herstellung der Spiro-Silane in der DE 41 25 201 C1 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Silane stellen hoch reaktive Systeme dar, die zu Poly(hetero)kondensaten führen, die z. B. bei UV-Bestrahlung innerhalb kürzester Zeit zu mechanisch stabilen Überzügen oder Form- bzw. Füllkörpern führen. Die erfindungsgemäßen Silane sind über einfache Additionsreaktionen herstellbar und können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine variierbare Anzahl reaktiver Gruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen.

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen im Rest B ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem Rest B, d. h. über die Kettenlänge, über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette und über die Struktur dieser Kette (linear oder verzweigt), können die mechanischen Eigenschaften (z. B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Adsorption, Brechzahl, Haftung etc.) der Poly(hetero)kondensate beeinflusst werden. Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z. B. Alkoxy-Gruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Silane besitzen relativ hohe Molekulargewichte und dementsprechend eine verminderte Flüchtigkeit gegenüber reinen (Meth)Acrylat-Monomeren, so dass die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter Flüchtigkeit, die damit das Toxizitätsproblem der Acrylatkomponenten völlig beheben.

Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren Komponenten, so wird offenbar, dass über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepasst werden können, und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt werden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, z. B. auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, der Optoelektronik und der Verpackungsmittel für Lebensmittel etc. Insbesondere im Dentalbereich bieten die mit den erfindungsgemäßen Silanen gefertigten Kieselsäure(hetero)polykondensate wegen geringer Schrumpfung, der anorganischen Struktur, des günstigen Abrasionsverhalten und wegen der hohen Molekulargewichte der Monomere große Vorteile.

Die erfindungsgemäßen Silane können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepasste Additive enthalten, z. B. übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente. Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich z. B. zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgussmassen, von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen, von dentalen Restaurationmaterialien und von Einheitmaterialien. Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiete sind z. B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotacklackierung etc., der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, die Herstellung von kratzfesten, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z. B. durch Spritzguss, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, z. B. mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

Neben den erfindungsgemäßen Silanen der Formel (I) können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, des Phosphors, des Zinns, des Bleis, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der Polykondensate herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn auf der Basis monomerer Verbindungen mindestens 10 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, der zur Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate herangezogenen Ausgangsmaterialien Silicium-Verbindungen sind.

Ebenso ist es bevorzugt, wenn den Kieselsäure(hetero)polykondensaten auf der Basis monomerer Verbindungen mindestens 1 Mol-%, z. B. 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-% und speziell 75 bis 100 Mol-%, an einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Silane zugrunde liegen.

Unter den Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (II) besonders bevorzugt,



in der die Reste R, R'', X und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefel-Atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR', mit R' = Wasserstoff,

## DE 199 10 895 A 1

Alkyl oder Aryl,

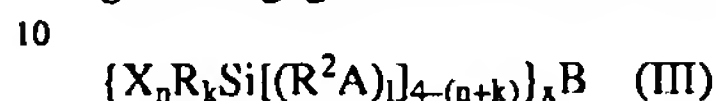
Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinyl-Gruppe,

5 a = 0, 1, 2, oder 3,

b = 0, 1, 2, oder 3, mit a+b = 1, 2 oder 3.

Solche Silane sind z. B. in der DE 34 07 087 C2 ausführlich beschrieben.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (III) ebenfalls bevorzugt,



in der die Reste A, R, R<sup>2</sup> und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben.

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

15 B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R<sup>2</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

20 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'<sub>2</sub>, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3,

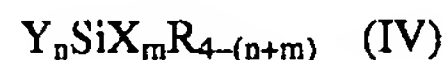
k = 0, 1 oder 2,

l = 0 oder 1,

25 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR' steht.

Solche Silane sind in der DE 40 11 044 und in der EP 91 105 355 beschrieben.

30 Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (IV) ebenfalls besonders bevorzugt,



35 in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'<sub>2</sub>, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

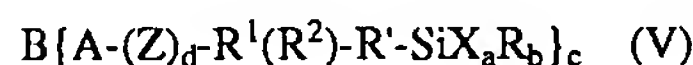
Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

40 n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit n+m ≤ 4.

Diese Spiro-Silane sind über die Reste X hydrolysierbar und über die Reste Y polymerisierbar und sie sind in der DE 41 25 201 C1 ausführlichst beschrieben.

45 Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (V) ebenfalls besonders bevorzugt,



50 in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub>;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

55 R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können;

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

60 R<sup>1</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>2</sup> = COOH oder H; oder

A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

65 R<sup>1</sup> = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

R<sup>2</sup> = OH; oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

## DE 199 10 895 A 1

$R^1$  = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

$R^2$  = OH; oder

A = S für d = 1 und

Z = CO und

$R^1$  = N und  $R^2$  = H;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2, mit a+b = 3;

c = 1, 2, 3 oder 4.

Derartige Silane sind in der DE 44 16 857 C1 beschrieben.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel  $AlR^0_3$  aufweisen, in der die Reste  $R^0$ , die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Silanen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z. B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

Besonders bevorzugte Aluminium-Verbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:

$Al(OCH_3)_3$ ,  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $Al(OC_4H_9)_3$ ,  $Al(O-i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-S-C_4H_9)_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlCl(OH)_2$ .

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z. B. Aluminium-*sec*-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

Geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel  $MX_yR_z$ , in der M Ti oder Zr bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel  $MX_yR_z$  um solche, in denen y gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei erfindungsgemäße Silane, die Acryl- bzw. Methacryl-Gruppen aufweisen, ebenfalls zur Komplexbildung verwendet werden können. In diesem Fall besteht der große Vorteil der erfindungsgemäßen Silane darin, daß zur Komplexbildung von Ti- und/oder Zr-Verbindungen keine zusätzlichen Komplexbildungsmittel eingesetzt werden müssen.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind die folgenden:

$TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Ti(2\text{-ethylhexoxy})_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(OC_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(2\text{-ethylhexoxy})_4$ ,  $ZrOCl_2$

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der Polyheterokondensate eingesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z. B.  $BCl_3$ ,  $B(OCH_3)_3$  und  $B(OC_2H_5)_3$ , Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z. B.  $SnCl_4$  und  $Sn(OCH_3)_4$ , und Vanadyl-Verbindungen, wie z. B.  $VOCl_3$  und  $VO(OCH_3)_3$ .

Die erfindungsgemäßen Silane müssen für die Weiterverarbeitung zu den Poly(hetero)kondensaten nicht unbedingt isoliert werden. Es ist auch möglich und bevorzugt, in einem Eintopf-Verfahren, diese Silane zunächst herzustellen und dann – gegebenenfalls nach Zusatz weiterer hydrolysierbarer Verbindungen – hydrolytisch zu kondensieren. Diese Reaktionsführung stellt einen großen Vorteil der erfindungsgemäßen Silane und deren Verarbeitung zu Polykondensaten dar.

Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung der Poly(hetero)kondensate in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Silicium-Verbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, dass man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und dass man die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen des Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $130^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0$  und  $30^\circ\text{C}$  bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Wasserzugabe vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z. B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuss an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z. B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z. B. von 80%-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z. B. Ethanol oder *i*-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester,

## DE 199 10 895 A 1

Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden Spiro-Silane zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. der Spiro-Silane basischen Milieu durchgeführt. Dies wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie z. B. durch Triethylamin, erzeugt, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie z. B. von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , Methylimidazol, etc.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von von Silicium-Verbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z. B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z. B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

Das so erhaltene Poly(hetero)kondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels weiterverarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Poly(hetero)kondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z. B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Sollen diese Poly(hetero)kondensate als Lacke für die Beschichtung (z. B. von Kunststoffen wie etwa PVC, PC, PMMA, PE, PS etc., von Glas, Papier, Holz, Keramik, Metall usw.) eingesetzt werden, so können diesen spätestens vor der Verwendung gegebenenfalls noch übliche Lackadditive zugegeben werden, wie z. B. Färbemittel (Pigmente oder Farbstoffe), Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Flammenschutzmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren oder dergleichen. Auch Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z. B. Graphit-Pulver, Silber-Pulver etc.) verdienen in diesem Zusammenhang Erwähnung. Im Falle der Verwendung als Formmasse kommt insbesondere die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen in Frage, wie z. B. organische und anorganische Partikel, (Glas-) Fasern, Mineralien etc.

Die endgültige Härtung der Poly(hetero)kondensate erfolgt nach Zugabe geeigneter Initiatoren thermisch, redox-induziert oder photochemisch, wobei auch mehrere Härtungsmechanismen parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen verknüpft und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Silane erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.

Es ist auch möglich, dem Poly(hetero)kondensat vor der endgültigen Härtung, also vor der Polymerisation weitere ionisch und/oder radikalisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch copolymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z. B. solche mit  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen verläuft. Ionisch copolymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z. B. Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spirosilane der allgemeinen Formel IV. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z. B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z. B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Erfolgt die Härtung des Poly(hetero)kondensates photochemisch, so werden diesem Photoinitiatoren zugesetzt, bei thermischer Härtung thermische Initiatoren und bei redox-induzierter Härtung Starter-Aktivator-Systeme.

Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z. B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von z. B. 0.5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

Werden zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate neben den erfindungsgemäßen Silanen weitere Komponenten eingesetzt, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie z. B. Silane gemäß der allgemeinen Formel (III), so kann über diese Doppelbindungen ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch und/oder photochemisch und/oder redox initiiert sein kann.

Als Photoinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Iso-propylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc. Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, wie z. B. im Dentalbereich, so kann als Initiator z. B. Campherchionon eingesetzt werden.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Als Starter/Aktivator-Systeme können hierfür übliche eingesetzt werden, wie z. B. aromatische Amine (z. B. N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin) als Aktivatoren oder als Starter z. B. Dibenzoylperoxid, wobei über deren Konzentration bzw. deren Konzentrationsverhältnis die Härtungszeit entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall eingestellt werden

## DE 199 10 895 A 1

kann. Weitere Amine sind z. B. der DE 43 10 733 zu entnehmen.

Bei kovalent-nucleophiler Härtung werden als Initiatoren z. B. Verbindungen mit mindestens einer Amino-Gruppe zugesetzt. Geeignete Amine sind z. B. der DE 44 05 261 zu entnehmen.

Ein mit einem Initiator versehener Lack (Poly(hetero)kondensat) auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann dann für Beschichtungen von Substraten eingesetzt werden. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, z. B. Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Walzen, Spritzen, Aufstreichen, elektrostatisches Spritzen und Elektrotacklackierung. Erwähnt werden soll hier noch, dass der Lack nicht notwendigerweise lösungsmittelhaltig sein muss. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangssubstanzen (Silanen) mit zwei Alkoxy-Gruppen am Si-Atom kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden.

Vor der Härtung lässt man vorzugsweise den aufgetragenen Lack abtrocknen. Danach kann er, abhängig von der Art des Initiators, redox-induziert, thermisch oder photochemisch in an sich bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich.

Erfolgt die Härtung des aufgetragenen Lackes durch Bestrahlen kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung durchzuführen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.

Obwohl in den Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane bereits polymerisierbare Gruppen vorhanden sind, kann es sich in bestimmten Fällen als vorteilhaft erweisen, diesen Kondensaten vor oder bei ihrer Weiterverarbeitung (Härtung) noch weitere Verbindungen (vorzugsweise rein organischer Natur) mit z. B. ungesättigten Gruppen zuzugeben. Bevorzugte Beispiele für derartige Verbindungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere Ester von vorzugsweise einwertigen Alkoholen (z. B. C<sub>1-4</sub>-Alkanolen), (Meth)Acrylnitril, Styrol und Mischungen derselben. Im Fall der Verwendung der Poly(hetero)kondensate zur Herstellung von Beschichtungslacken können derartige Verbindungen gleichzeitig als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wirken.

Die Herstellung von Formkörpern bzw. Formmassen aus Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann mit jeder auf diesem Gebiet gebräuchlichen Methode erfolgen, z. B. durch Pressen, Spritzguss, Formgießen, Extrusion etc. Auch zur Herstellung von Kompositmaterialien (z. B. mit Glasfaserverstärkung) sind die Poly(hetero)kondensate auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane geeignet.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit finden die erfindungsgemäßen Silane bei der Herstellung von hydrolytisch kondensierbaren Polymerisaten. Dazu werden die erfindungsgemäßen Silane alleine oder zusammen mit anderen radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbaren Komponenten polymerisiert, wobei die endgültige Härtung dann durch hydrolytische Kondensation über die hydrolysierbaren Gruppen der erfindungsgemäßen Silane und eventuell weiterer, hydrolysierbarer Komponenten erfolgt. In diesem Fall wird zuerst durch Polymerisation das organische Netzwerk aufgebaut und dann durch hydrolytische Kondensation das anorganische.

Die Herstellung der Polymerisate erfolgt durch radikalische und/oder ionische und/oder kovalent-nucleophile Polymerisation einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen-haltiger Verbindungen und gegebenenfalls anderer, radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbarer Verbindungen redox-induziert und/oder durch Einwirken von Wärme und/oder von elektromagnetischer Strahlung, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, und ist dadurch gekennzeichnet, dass, auf der Basis monomerer Verbindungen, 1 bis 100 Molprozent der C=C-Doppelbindungen-haltiger Verbindungen aus den erfindungsgemäßen Silanen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt werden.

Es ist aber auch möglich, den erfindungsgemäßen Silanen vor der Polymerisation weitere ionisch und/oder radikalisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z. B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z. B. Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane der allgemeinen Formel IV. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z. B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z. B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Ferner können den erfindungsgemäßen Silanen vor der Polymerisation weitere hydrolysierbare und polymerisierbare Verbindungen des Siliciums zugesetzt werden, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die dann mit einpolymerisiert werden. Solche Silicium-Verbindungen leiten sich z. B. von Epoxid-haltigen Silanen ab, sind deshalb kationisch polymerisierbar und werden u. a. für die Herstellung der Spiro-Silane gemäß der DE 41 25 201 C 1 eingesetzt. Diese Systeme sind in der DE 41 25 201 C1 beschrieben.

Es können aber auch Silicium-Verbindungen eingesetzt werden, die sich z. B. von solchen der allgemeinen Formel (III) ableiten und radikalisch polymerisierbar sind. Diese Systeme sind bei der Herstellung der Poly(hetero)kondensate bereits näher beschrieben worden.

Die Polymerisation erfolgt redox-induziert und/oder thermisch und/oder photochemisch nach Zugabe geeigneter Initiatoren. Dabei werden z. B. im Zuge einer radikalischen Polymerisation C=C-Doppelbindungen verknüpft und gegebenenfalls im Zuge einer kationischen Polymerisation Ringe von Spiro-Gruppen und gegebenenfalls weitere radikalisch polymerisierbare Ringe geöffnet. Dadurch wird das organische Netzwerk aufgebaut. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich im Laufe dieser Polymerisation das Volumen der Reaktionsmasse nicht oder nur geringfügig ändert. Verantwortlich dafür ist das relativ hohe Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Silane.

Erfolgt die Polymerisation photochemisch, so werden der Reaktionsmasse Photoinitiatoren zugesetzt, erfolgt die Polymerisation thermisch, so werden thermische Initiatoren zugesetzt und bei redox-induzierter Polymerisation Starter/Aktivator-Systeme.

Wurden den erfindungsgemäßen Silanen Komponenten mit Spiro-Gruppen zugesetzt, so kann über diese ebenfalls

DE 199 10 895 A 1

eine Polymerisation ablaufen, die thermisch oder photochemisch initiiert ist. Als Photoinitiatoren hierfür können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden.

Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z. B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0.5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Polymerisat kann man nun zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensieren. Die Polymerisate enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z. B. Alkoxy-Gruppen, so daß damit ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut werden kann.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen des Siliciums sind solche der allgemeinen Formel (II), gegebenenfalls in vorkondensierter Form, bevorzugt. Diese Systeme wurden bereits bei der Herstellung der Poly(hetero)kondensate ausführlich beschrieben.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel  $AlR^3_3$  aufweisen, und geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel  $MX_yR_z$ . Auch diese Systeme wurden bereits bei der Herstellung der Poly(hetero) kondensate ausführlich abgehandelt.

20 Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die dem Polymerisat zugesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z. B.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z. B.  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ , und Vanadyl-Verbindungen, wie z. B.  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

Auch hier kann, wie bereits erwähnt, die hydrolytische Kondensation in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Die hydrolytische Kondensation kann in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man dem zu hydrolysierenden Polymerisat, das entweder als solches oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegt, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt, vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich auch hier in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse auch hier in der Regel bei Temperaturen zwischen  $-20$  und  $130^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0$  und  $30^{\circ}\text{C}$  bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z. B. das gelöste Polymerisat langsam zu einem Überschuß an Wassertropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise dem gegebenenfalls gelösten Polymerisat zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen.

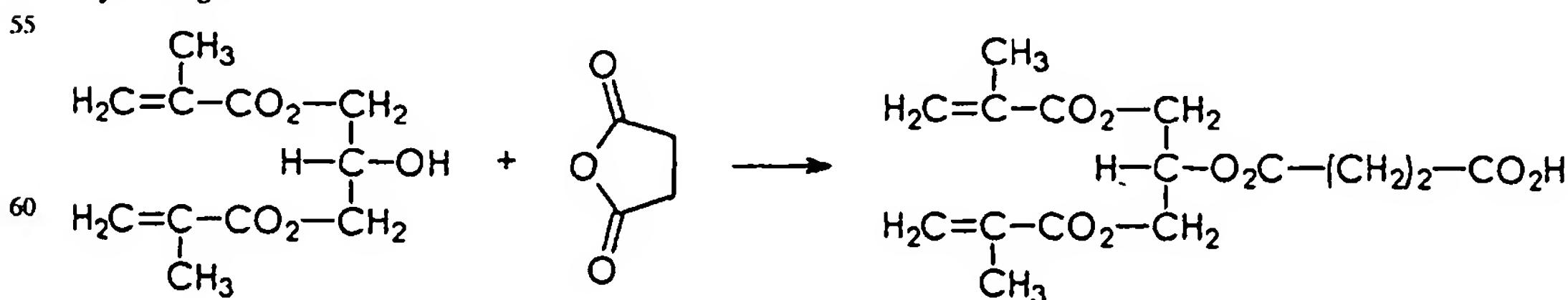
Mit den erfindungsgemäßen, mehrfach funktionellen Silanen stehen Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die die Herstellung von anorganisch-organischen Verbundpolymeren mit den unterschiedlichsten und in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften bzw. die Modifikation von bestehenden Verbundpolymeren ermöglichen. Der Einsatz solcher Materialien erstreckt sich auf die verschiedensten Zwecke und unter anderem auf die Verwendung als Bulkmaterialien, Composite, Klebstoffe, Verguss- und Dichtungsmassen, Beschichtungsmaterialien, Haftvermittler und Bindemittel für 40 keramische Partikel (keramische Formgebungsverfahren), zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, von Schleifscheiben, als Einsatz im Reaktionsextruder und in dentalen Restaurationsmaterialien. Für die organische Polymerisation kommt die photochemisch, die thermisch sowie die chemisch (2-Komponenten, anaerob, Redox, etc.) induzierte Umsetzung in Frage. Die Kombination von Selbsthärtung mit z. B. photoinduzierter bzw. thermischer Härtung ist 45 ebenfalls möglich.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Silane z. B. gegenüber Silanen der DE 40 11 044 C2 liegt in deren ausgezeichneten chemischer und thermischer Stabilität. Die Amid-Gruppe der erfindungsgemäßen Silane ist im Vergleich zur Urethan-Gruppe der Silane der DE 40 11 044 C2 chemisch und thermisch stabiler.

An Hand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung näher erläutert.

## 1. Synthese des Carbonsäure-modifizierten Dimethacrylats

Zunächst wird nach üblichen Methoden gemäß folgendem Reaktionsschema ein Carbonsäure-modifiziertes Dimethacrylat hergestellt.



## 2. Synthese des erfindungsgemäßen Silans

Zur Vorlage von 19.8 g (0.08 mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 0.45 g (4.0 mol) Diazabicyclooctan (DABCO) als Katalysator werden unter trockener Atmosphäre 26.2 g (0.08 mol) des Carbonsäure-modifizierten Dime-

## DE 199 10 895 A 1

thacrylats (aus 1.) bei 50°C zugetropft. Die Umsetzung kann über die Abnahme der Isocyanat-Bande ( $\nu_{\text{NCO}} = 2273 \text{ cm}^{-1}$ ) und über die Entstehung und Zunahme der der gebildeten Amid-Gruppe zuzuordnenden Bande im IR-Spektrum verfolgt werden. Nach beendeter Zugabe und weiterem Rühren bei 50°C zur Vervollständigung der Reaktion wird das gewünschte Produkt nach üblicher Aufarbeitung in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten.

IR-Daten:

$$\nu(\text{NH} \leftrightarrow \text{Amid}) \approx 3324 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Amid}) \approx 1657 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=C} \leftrightarrow \text{Methacrylat}) \approx 1655 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=O} \leftrightarrow \text{Ester, Methacrylat}) \approx 1726 \text{ cm}^{-1}$$

### 3. Hydrolyse und Kondensation, Synthese des Polykondensats

80 mmol des Produkts aus 2. wird in 80 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxy-Gruppen mit 8.64 g Wasser (+ Katalysator) versetzt und bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über Wassertitration) kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz eines Initiators z. B. zur Beschichtung (mit anschließender Härtung, d. h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) von beliebigen Substraten verwendet werden.

### 4. Hydrolyse und Kondensation, Synthese des Polykondensats

80 mmol des Produkts aus 2. wird in 80 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxy-Gruppen mit 8.64 g Wasser (+ Katalysator) versetzt und bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über Wassertitration) und Zugabe von 27 mmol Dodecandiolmethacrylat kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz eines Initiators z. B. zur Beschichtung (mit anschließender Härtung, d. h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) von beliebigen Substraten verwendet werden.

Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein flüssiges Harz erhalten (lösungsmittelfreie Applikation ist somit möglich), das nach Zusatz eines Initiators und Härtung (d. h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) z. B. zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden kann.

### 5. Härtung, Polymerisation der Doppelbindungen

In 10 g des Harzes aus 4. werden 1% Lucrin (Photoinitiator) gelöst und in eine Stäbchenform ( $2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$ ) gegeben. Die Methacrylat-Gruppen werden im Rahmen eine photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz aushärtet. Dazu wird beidseitig mit einem Punktstrahler belichtet. Mittels 3-Punktbiegeversuch wird das E-Modul sowie die Bruchfestigkeit der resultierenden Stäbchen bestimmt.

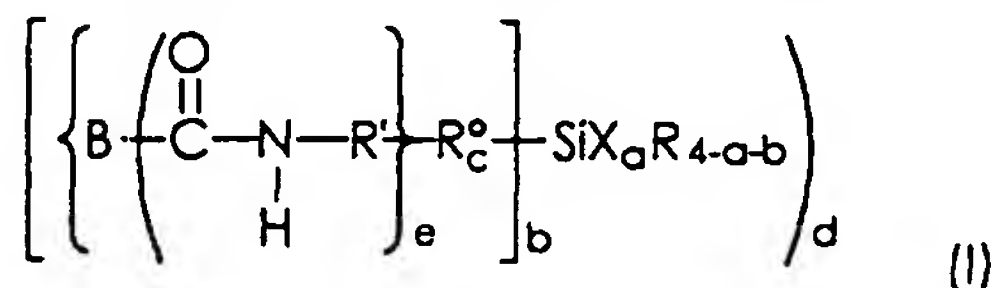
E-Modul = 2.66 GPa

Bruchfestigkeit = 118 MPa

Es resultieren somit ausgezeichnete mechanische Daten, weshalb die erfindungsgemäßen Silane z. B. zur Herstellung von Matrixsystemen für dentale Komposite bestens geeignet sind.

### Patentansprüche

#### 1. Hydrolysierbare und polymerisierbare organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel I



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer C=C-Doppelbindung;

R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

R<sup>0</sup> = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylarylen oder Arylenalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

R' = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylarylen oder Arylenalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR<sup>2</sup>, mit R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

a = 1, 2 oder 3;

b = 1, 2 oder 3, mit a+b = 2, 3 oder 4;

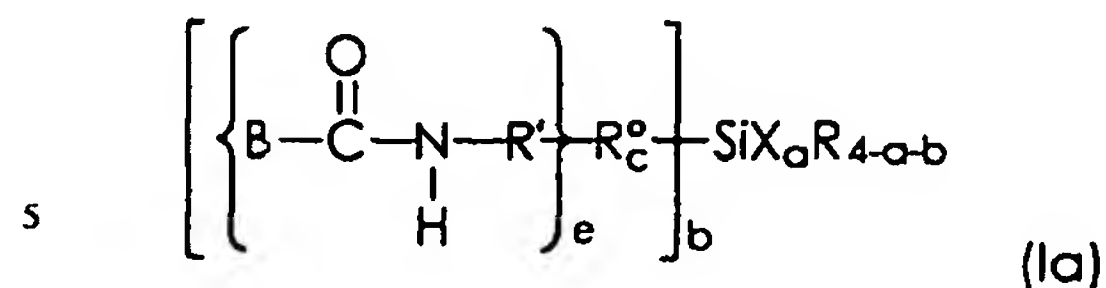
c = 0 oder 1;

d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;

e = 1, 2, 3 oder 4, mit e = 1 für c = 0.

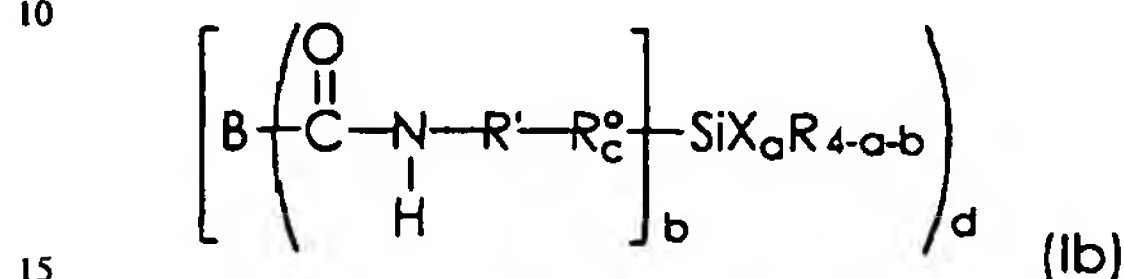
2. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ia,

## DE 199 10 895 A 1



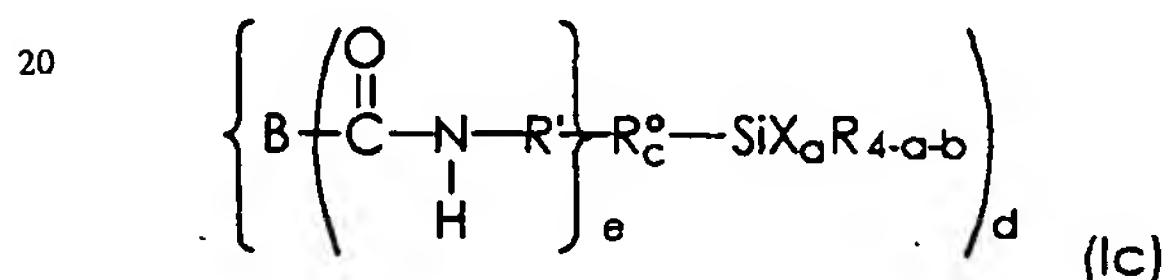
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ib,



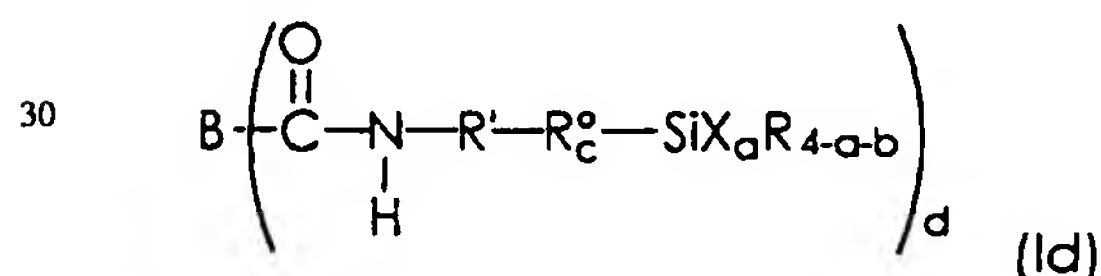
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ic,



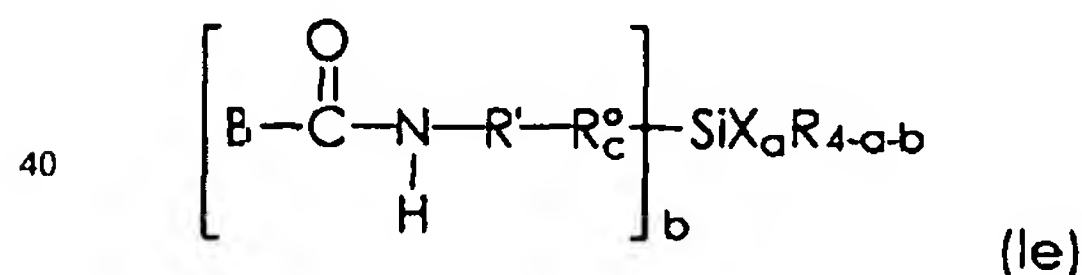
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Id,



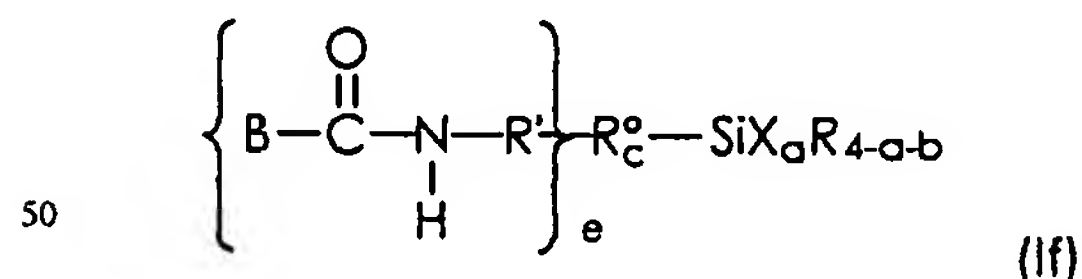
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

6. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ie,



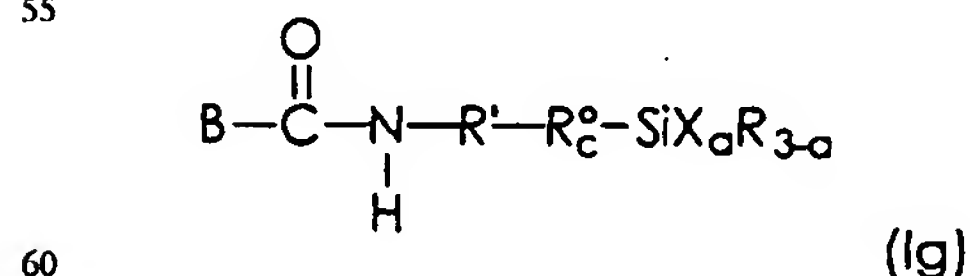
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

7. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel If,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

8. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ig,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel I, Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If oder Ig die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, bevorzugt Methoxy und Ethoxy, oder Halogen, bevorzugt Cl;

R = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl;

R' (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen, bevorzugt Methylen, Ethylen und Propylen;

B, R<sup>o</sup>, a, b, c, d und e sind wie in Anspruch 1 definiert.

## DE 199 10 895 A 1

10. Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass B in der allgemeinen Formel I, Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If oder Ig einen substituierten oder unsubstituierten organischen Rest mit einer oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen darstellt.

11. Silane nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Rest B ableitet von Acrylsäureestern und/oder von Methacrylsäureestern des Trimethylolpropan, des Glycerins, des Pentaerythrit, des Dipentaerythrit, der C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Alkandiole, der Polyethylenglycole, der Polypropylenglycole oder des gegebenenfalls substituierten und/oder alkoxylierten Bisphenols A.

12. Verfahren zur Herstellung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man b · e Mole einer Verbindung B(COOH)<sub>d</sub> mit d Molen einer Verbindung [(OCN-R')<sub>e</sub>R<sub>c</sub>]<sub>b</sub>SiX<sub>a</sub>R<sub>4-a-b</sub> unter decarboxylierenden Bedingungen umsetzt, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

13. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten oder von organisch modifizierten Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 100 Mol-Prozent der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Verbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt.

15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren zusetzt und dass man das Polykondensat thermisch und/oder photochemisch und/oder redoxinduziert härtet.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polykondensat vor der Härtung eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Komponenten zusetzt.

17. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische und/oder ionische und/oder kovalent-nucleophile Polymerisation einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbarer Verbindungen redoxinduziert und/oder durch Einwirken von Wärme und/oder von elektromagnetischer Strahlung und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 100 Mol-Prozent aus Silanen der Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als kationisch polymerisierbare Verbindungen einen oder mehrere Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Methacryloyl-Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide einsetzt.

19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

20. Verwendung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Polykondensaten, von Heteropolykondensaten, von Polymerisaten, von Bulkmaterialien, von Kompositen, von Klebstoffen, von Verguss- und Dichtungsmassen, von Beschichtungsmaterialien, von Beschichtungen, von Schleifmitteln, von Haftvermittlern, von Bindemitteln, von Füllstoffen, von Fasern, von Folien, von (Contact)Linsen und von dentalen Restaurationmaterialien.

- Leerseite -